

BEST AVAILABLE COPY

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR2005/003609

International filing date: 28 October 2005 (28.10.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0102655
Filing date: 07 December 2004 (07.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 13 January 2006 (13.01.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BEST AVAILABLE COPY



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office

출 원 번 호 : 특허출원 2004년 제 0102655 호
Application Number 10-2004-0102655

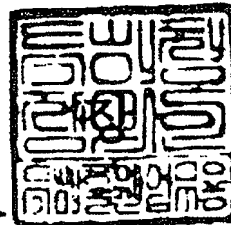
출 원 일 자 : 2004년 12월 07일
Date of Application DEC 07, 2004

출 원 인 : 한국과학기술연구원
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

2006 년 01 월 12 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2004. 12. 07
【발명의 국문명칭】	상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 장치 및 방법
【발명의 영문명칭】	The apparatus and method for preparing synthesis gas by using barrier discharge reaction
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	김영철
【대리인코드】	9-1998-000040-3
【포괄위임등록번호】	2001-021022-3
【대리인】	
【성명】	김순영
【대리인코드】	9-1998-000131-1
【포괄위임등록번호】	2001-021026-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이화웅
【성명의 영문표기】	LEE, Hwa Ung
【주민등록번호】	660522-1005118
【우편번호】	120-100
【주소】	서울 서대문구 홍은동 186-1 미성아파트 1-1209
【국적】	KR
【발명자】	

【성명의 국문표기】	송형근
【성명의 영문표기】	SONG, Hyung Keun
【주민등록번호】	470825-1046324
【우편번호】	449-150
【주소】	경기 용인시 신봉동 873 LG자이1차아파트 113-302
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최재욱
【성명의 영문표기】	CHOI, Jae Wook
【주민등록번호】	720306-1155018
【우편번호】	405-761
【주소】	인천 남동구 구월2동 구월주공아파트 115-105
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	양기석
【성명의 영문표기】	YANG, Gi Seok
【주민등록번호】	551217-1009323
【우편번호】	139-200
【주소】	서울 노원구 상계동 737 주공아파트 314-10
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 김영철 (인) 대리인 김순영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	0 면 38,000 원

【가산출원료】	28 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	13 항	525,000 원
【합계】	563,000 원	
【감면사유】	정부출연연구기관	
【감면후 수수료】	281,500 원	

【요약서】

【요약】

본 발명은 상압 배리어 방전 반응을 이용하여 메탄과 합산소화합물로부터 수소와 일산화탄소(이하, "합성가스"로 칭함)를 제조하는 장치 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 장치는, 메탄과 합산소화합물을 혼합하여 반응기 내부로 유입시키기 위한 인입관(1), 반응기의 내부전극(3), 금속박막으로 이루어진 반응기의 외부전극(4), 반응기의 몸체를 이루며 유전체의 역할을 하는 수정관(5), 촉매반응을 유도하기 위하여 수정관(5)으로 이루어진 상압 배리어 방전 반응기 내부에 촉매가 채워지는 메탄 개질용 촉매층(8), 상기 촉매층(8)부분 만을 가열하도록 설치된 가열장치(9), 상기 내부전극(3) 및 외부전극(4)에 전류를 공급하여 플라즈마를 발생시키기 위한 전원(6), 전류가 통과하는 전선(10 및 11), 전류의 접지부분(12), 및 반응이 완료되어 제조된 생성물(합성가스)을 외부로 배출시키기 위한 배출구(2)를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 상기 제조방법은, 반응기의 몸체역할을 하며 동시에 유전체의 역할을 하는 수정관(5)으로 이루어진 반응기 내부에 촉매를 채우고, 이러한 메탄 개질용 촉매층(8) 부분을 가열장치(9)로 가열하는 제 1 단계; 상기 제 1 단계에 의해 온도가 200 ℃ 내지 400 ℃로 유지되면 메탄과 합산소화합물을 혼합하여 인입관(1)을 통하여 반응기 내부로 유입하는 제 2 단계; 상기 제 2 단계와 동시에 반응기의 내부전극(3)과 금속박막으로 이루어진 반응기의 외부전극(4)에 고전압의 전원(6)을 인가하여 수정관(5)으로 이루어진 반응기 내부에 플라즈마를 생성시켜 합성

가스를 제조하는 제 3 단계; 및 상기 제 3 단계에서 수득된 합성가스를 반응기의 배출구(2)를 통해 외부로 배출하는 제 4 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 상압 배리어 방전 반응을 이용하여 합성가스를 제조하는 장치 및 방법을 이용하면, 저온에서 배리어 방전 플라즈마를 이용하여 메탄과 합산소화합물로부터 고순도로 합성가스를 제조함에 있어서 고온 촉매반응을 이용한 경우와 같은 성능을 보다 경제적으로 한번에 얻을 수 있다. 특히, 본 발명에서 제시한 방법을 이용하면 기존의 가열만 이용하는 경우보다 에너지를 35 %정도 절감할 수 있는 효과가 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

배리어 방전, 메탄, 합산소화합물, 수소, 일산화탄소, 합성가스, 촉매, 플라즈마, 수정관

【명세서】

【발명의 명칭】

상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 장치 및 방법(The apparatus and method for preparing synthesis gas by using barrier discharge reaction)

【도면의 간단한 설명】

<1> 도 1은 본 발명에 사용된 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 장치에 관한 단면도이고,

<2> 도 2는 본 발명의 장치를 이용한 반응과정에서 얻어지는 전기 특성을 나타낸 전기파형에 관한 것으로, 도 2a는 반응전의 전기 특성을 나타낸 전기파형에 관한 도이고, 도 2b는 반응중의 전기 특성을 나타낸 전기파형에 관한 도이며,

<3> 도 3은 본 발명의 장치에서 사용한 가열장치의 온도별 사용전력을 나타내는 도이다.

<4> * 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- | | | |
|-----|------------------|-------------------|
| <5> | 1: 인입관 | 2: 배출구 |
| <6> | 3: 내부전극 | 4: 외부전극 |
| <7> | 5: 수정관 | 6: 전원 |
| <8> | 7: 플라즈마가 발생하는 영역 | 7a: 플라즈마만 존재하는 영역 |

<9> 7b: 플라즈마와 촉매가 혼합되어 있는 영역

<10> 8: 메탄 개질용 촉매층 9: 가열장치

<11> 10 및 11: 전선 12: 전류의 접지부분

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<12> 본 발명은 상압 베리어 방전 반응을 이용하여 메탄과 합산소화합물로부터 수소와 일산화탄소(이하, "합성가스"로 칭함)를 제조하는 장치 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법에 관한 것이다.

<13> 천연가스는 천연적으로 지하로부터 발생하는 가스로, 그 매장량이 막대하고 또한 광범위한 지역에 분포하고 있기 때문에 매우 유용한 자원중 하나이다. 따라서 천연가스를 메탄올 또는 액체연료와 같은 보다 유용한 물질로 전환시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 천연가스의 대부분은 메탄이 차지하고 있는데, 메탄은 포화탄화수소로서 매우 안정한 물질이기 때문에 전환반응에 많은 어려움이 있다. 일반적으로 천연가스는 합성가스를 거쳐 액체연료, 혹은 유용한 화합물로 전환되거나 C_2 탄화수소 또는 메탄올로 직접 전환될 수 있다. 오늘날 상업적으로 운전되는 대부분의 천연가스 전환 과정은 천연가스를 수증기 개질에 의해 합성가스로 전환한 후 이를 중간체로 하여 메탄올이나 가솔린을 합성한다.

<14> 한편, 천연가스 중 메탄과 이산화탄소는 대표적인 온실가스로서 최근 지구온난화 문제 때문에 이를 처리하기 위한 연구가 여러 방면에서 수행되고 있다. 특히, 이산화탄소는 국제협약에 의한 탄소세의 부과 방침에 따라 시급히 해결되어야 할 문제로 대두되어 있다.

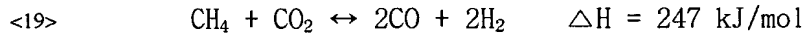
<15> 합성가스는 수소와 일산화탄소의 화합물으로써 연료가스와 용도적으로 구분하기 위해 특히 합성가스라고 한다. 현재 가장 대표적인 제조법은, ① 코크스 또는 석탄과 같은 고체연료를 산소(또는 공기)를 써서 백열상태로 가열하고, 이것에 수증기를 동시에 또는 간헐적으로 붙여넣는 수성(水性) 가스화법, ② 저급 탄화수소가스(메탄·에탄·프로판·부탄 등)·나프타·중유 등의 유체연료를 고온에서 수증기와 반응시키는 수증기개질법(스팀 리포밍이라고도 하며, 저급 탄화수소가스·나프타에는 니켈계 촉매, 중유에는 촉매를 사용하지 않고 고온·고압 하에서 반응시킨다)으로 크게 구별된다. 어느 경우에도 수소·일산화탄소·이산화탄소를 주성분으로 하는 혼합가스가 생긴다. 혼합가스는 불순물을 제거하는 각종 정제공정을 거친 후, 합성반응에 알맞은 가스조성으로 조정된다.

<16> 기존의 수증기개질법은 고온에서 촉매를 이용하는데 보통 니켈촉매가 전통적으로 사용되고 있으며, 대한민국 등록특허 제0246079호 및 대한민국 공개특허 제1996-0009892호에서와 같이 Pd, Rd 등 귀금속 촉매를 이용하거나 알칼리금속 및 알칼리토금속류 촉매가 사용되기도 한다.

<17> 또한, 수증기개질법에서 수증기를 이용하는 대신 이산화탄소를 이용한 메탄의 이산화탄소개질법이 있는데, 메탄의 이산화탄소 개질 반응은 하기와 같은 반응

식으로 진행되며 강한 흡열반응이다.

<18> [화학 반응식 1]



<20> 상기 반응은 상압에서는 고온에서 촉매의 존재 하에 일어나는데 수증기개질 반응과 유사하게 800 ℃ 정도의 온도에서 니켈계 촉매가 주로 이용된다.

<21> 한편, 안정된 메탄을 분해하기 위한 방법으로 저온 플라즈마를 이용할 수 있다. 플라즈마에 의한 메탄 활성화는 플라즈마의 높은 에너지에 의해서 메틸라디칼을 쉽게 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있을 뿐만 아니라, 이를 이용하여 여러 가지 다양한 화학반응을 유도할 수 있다는 점에서 매우 유용하다.

<22> 플라즈마는 고온 플라즈마와 저온 플라즈마로 구분할 수 있는데, 주로 이용하는 것이 저온플라즈마이며, 그 중에서도 배리어 방전이다. 배리어 방전은 무성방전식 전기방전이 가장 많이 이용되고 있으며, 이 대표적인 예가 유리나 세라믹의 유전체를 사이에 두고 내 외 양측에 스테인레스 등의 금속 전극을 동심상으로 배치한 동축방식의 발생기이다. 이 방법을 이용하여 합성가스를 제조하는 방법으로 여러 가지가 제시되었으며, 그 대표적인 예로서 미국특허 제6284157호, 제6045761호, 제6326407호, 제6284105호, 제6027617호, 제6136278호, 제6326407호 등이 있다.

<23> 그러나, 이들 방법은 단순히 전기방전을 이용한 합성가스를 제조하는

것으로, 생성되는 합성가스의 순도가 높지 못하다. 일반적으로 배리어 방전을 이용한 합성가스의 제조에서 메탄의 전화율은 50 % 전후로 나타난다. 따라서 고순도의 합성가스를 제조하기 위해서는 이들 공정에 분리공정이 추가로 필요한 단점이 있다.

<24> 한편, 기존의 니켈촉매를 이용하면 반응온도 700~800 °C에서 95 % 이상의 메탄과 이산화탄소의 전화율을 얻을 수 있다. 하기 표 1에 5wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 이용한 경우의 반응 전화율을 나타내었다.

【표 1】

<25>

반응온도 (°C)	전화율(%)		선택도(%)		H ₂ /CO비율
	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	
200	0	0	0	0	0
300	1.36	1.82	41.95	13.16	0.31
400	18.51	27.16	42.57	33.17	0.78
500	51.15	63.40	46.90	43.65	0.93
600	81.86	88.62	48.10	49.41	1.03
700	94.82	96.81	48.71	52.07	1.07
800	98.73	100	48.52	52.75	1.09

<26> 상기 표 1에서와 같이, 기존의 방법으로 메탄과 이산화탄소를 니켈 촉매 하에서 반응시키면 순수한 수소와 일산화탄소가 고순도로 생성된다.

<27> 그러나, 배리어 방전만으로 이 반응을 시키게 되면 전화율이 40 % 정도이며 생성되는 합성가스 외에도 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄 등의 탄화수소가

생성되게 된다. 물론 이 경우에 촉매를 같이 이용하는 경우에도 플라즈마 내부의 온도가 높지 않은 저온플라즈마의 특징 때문에 촉매의 특성이 거의 발현되지 않는 것으로 보고되고 있으며, 선택도의 변화에 약간 있으나 알칸과 알켄 사이의 선택도 차이를 보이는 정도라고 한다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<28> 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 상압 배리어 방전 반응을 이용하여 메탄과 함산소화합물로부터 합성가스를 제조하는데 있어서, 촉매와 플라즈마를 동시에 이용하여 고순도의 합성가스를 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 이를 위하여, 본 발명은 배리어 방전 플라즈마와 메탄 개질용 촉매, 및 200 °C 내지 400 °C 온도에서의 추가 가열을 동시에 이용하여, 한 반응기 내에서 고순도의 합성가스를 제조하는 장치 및 방법을 제공하고자 한다.

【발명의 구성】

<29> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상압 배리어 방전 반응을 이용하여 메탄과 함산소화합물로부터 합성가스를 제조하기 위한 장치로, 메탄과 함산소화합물을 혼합하여 반응기 내부로 유입시키기 위한 인입관(1), 반응기의 내부전극(3), 금속박막으로 이루어진 반응기의 외부전극(4), 반응기의 몸체를 이루며 유전체의 역할을 하는 수정관(5), 촉매반응을 유도하기 위하여 수정관(5)으로 이루어진 상압

배리어 방전 반응기 내부에 촉매가 채워지는 메탄 개질용 촉매층(8), 상기 촉매층(8)부분 만을 가열하도록 설치된 가열장치(9), 상기 내부전극(3) 및 외부전극(4)에 전류를 공급하여 플라즈마를 발생시키기 위한 전원(6), 전류가 통과하는 전선(10 및 11), 전류의 접지부분(12), 및 반응이 완료되어 제조된 생성물(합성가스)을 외부로 배출시키기 위한 배출구(2)를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 장치를 제공한다.

<30> 상기 합산소화합물은 이산화탄소, 물, 공기를 포함하는 군으로부터 선택된 어느 하나, 바람직하게는 이산화탄소를 사용할 수 있다.

<31> 상기 메탄과 합산소화합물을 혼합시, 이들의 혼합비율은 전 범위에 걸쳐 사용할 수 있으며, 바람직하게는 1:1의 혼합비율을 사용할 수 있다.

<32> 상기 전극으로는 전도성 금속을 모두 사용할 수 있으며, 상기 내부전극(3)은 여러 형태로 사용할 수 있는데, 일반적인 금속선, 얇은 금속관 또는 스프링 형태로 이루어진 군중에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.

<33> 상기 외부전극(4)은 상기와 같이 금속박막을 사용할 수 있으며, 수정관(5)의 외부에 금속을 1 mm 이하, 바람직하게는 0.5 mm 이하로 얇게 코팅하여 사용함을 특징으로 하며, 이 때, 얇은 금속판을 두르거나 또는 금속페이스트를 이용한 코팅을 사용할 수도 있다.

<34> 상기 수정관(5)은 반응기의 몸체를 이루며 유전체의 역할을 하는 관으로는, 일반적으로 본 발명에서 사용하는 수정관(5) 뿐만 아니라, 유전성을 가지는 모든 재료가 사용가능하나, 본 발명의 반응 특징은 수정관을 사용하는 경우에만 얻을 수

있다.

<35> 상기 전원(6)은 교류 또는 펄스 전원을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 고전압 또는 고주파의 교류 전원을 사용할 수 있다.

<36> 상기 메탄 개질용 촉매층(8)의 촉매는 메탄 개질용 촉매로서, 니켈 촉매, 귀금속 촉매, 알칼리금속 촉매 및 알칼리토금속 촉매로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 니켈 촉매를 사용할 수 있다.

<37> 상기 촉매는 수정관(5) 내에 반응성이 없는 유리섬유(glass wool)를 메탄 개질용 촉매층(8) 하단에 채워서 장착하거나 또는 반응성이 없는 작은 유리구슬을 메탄 개질용 촉매층(8) 하단에 채워서 장착할 수 있다.

<38> 상기 메탄 개질용 촉매층(8)의 두께는 상기 가열장치(4) 길이의 약 1/20 내지 약 1 배정도, 바람직하게는 약 1/10 정도임을 특징으로 한다.

<39> 상기 가열장치(9)는 촉매부분만 가열이 되도록 상기 메탄 개질용 촉매층(8) 부분에 설치하며, 전기로 등을 사용할 수 있고, 가열장치를 가동하여 온도가 200℃ 내지 400℃로 유지되는 것을 특징으로 한다. 이는 상기 온도가 400℃를 초과하는 경우에는 반응의 경제성이 떨어지게 되고, 200℃ 미만에서는 급격한 반응이 일어나지 않기 때문이다.

<40> 또한, 본 발명은 상압 배리어 방전 반응을 이용하여 메탄과 함산소화합물로부터 합성가스를 제조하기 위하여, 반응기의 몸체역할을 하며 동시에 유전체의 역할을 하는 수정관(5)으로 이루어진 반응기 내부에 촉매를 채우고, 이러한 메탄 개질용 촉매층(8) 부분을 가열장치(9)로 가열하는 제 1 단계; 상기 제 1 단계에 의해

온도가 200 ℃ 내지 400 ℃로 유지되면 메탄과 함산소화합물을 혼합하여 인입관 (1)을 통하여 반응기 내부로 유입하는 제 2 단계; 상기 제 2 단계와 동시에 반응기의 내부전극(3)과 금속박막으로 이루어진 반응기의 외부전극(4)에 고전압의 전원 (6)을 인가하여 수정관(5)으로 이루어진 반응기 내부에 플라즈마를 생성시켜 합성 가스를 제조하는 제 3 단계; 및 상기 제 3 단계에서 수득된 합성가스를 반응기의 배출구(2)를 통해 외부로 배출하는 제 4 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 방법을 제공한다.

<41> 상기 함산소화합물은 이산화탄소, 물, 공기를 포함하는 군으로부터 선택된 어느 하나, 바람직하게는 이산화탄소를 사용할 수 있다.

<42> 상기 제 1 단계의 메탄 개질용 촉매층(8)의 촉매는 메탄 개질용 촉매로서, 니켈 촉매, 귀금속 촉매, 알칼리금속 촉매 및 알칼리토금속 촉매로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 임을 특징으로 하며, 바람직하게는 니켈 촉매를 사용할 수 있다.

<43> 상기 촉매는 수정관(5) 내에 반응성이 없는 유리섬유(glass wool)를 메탄 개질용 촉매층(8) 하단에 채워서 장착하거나 또는 반응성이 없는 작은 유리구슬을 메탄 개질용 촉매층(8) 하단에 채워서 장착할 수 있다.

<44> 상기 메탄 개질용 촉매층(8)의 두께는 상기 가열장치(4) 길이의 약 1/20 내지 약 1 배정도, 바람직하게는 약 1/10 정도임을 특징으로 한다.

<45> 상기 제 1 단계의 가열장치(9)는 촉매부분만 가열이 되도록 상기 메탄 개질용 촉매층(8) 부분에 설치되며, 전기로 등을 사용할 수 있고, 가열장치를 가동하여

온도가 200 °C 내지 400 °C로 유지되는 것을 특징으로 한다. 이는 상기 온도가 400 °C를 초과하는 경우에는 반응의 경제성이 떨어지게 되고, 200 °C 미만에서는 급격한 반응이 일어나지 않기 때문이다.

<46> 상기 제 2 단계에서, 메탄과 함산소화합물의 혼합시, 이들의 혼합비율은 전 범위에 걸쳐 사용할 수 있으며, 바람직하게는 1:1의 혼합비율을 사용할 수 있다.

<47> 상기 제 2 단계에서 유입된 메탄과 함산소화합물은 상기 제 3단계에서 반응기 내부에 플라즈마가 발생하는 영역(7) 가운데 플라즈마만 존재하는 영역(7a)을 지나면서 반응되며, 이어지는 플라즈마와 촉매가 혼합되어 있는 영역(7b)을 지나면서 반응이 완료됨을 특징으로 한다.

<48> 상기 제 3 단계의 외부전극(4)은 수정관(5)의 외부에 금속을 1 mm이하, 바람직하게는 0.5 mm 이하로 얇게 코팅하여 사용함을 특징으로 한다.

<49> 상기 제 3 단계의 전원(6)은 교류 또는 펄스 전원을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 고전압 또는 고주파의 교류 전원을 사용할 수 있다.

<50> 본 발명의 가장 큰 특징은 반응기의 몸체를 이루며 유전체의 역할을 하는 수정관(5)으로써, 유전체로 수정관을 사용한다는 점인데 수정관을 유전체로 사용하는 경우, 플라즈마가 발생된 상태에서 외부에서 200 °C이상으로 가열하게 되면 유전체의 열적, 전기적 특성의 변화로 인하여 배리어 방전의 특징인 마이크로방전(micro discharge)이 촉매층 부위에서 밀집되어 강하게 형성되며, 이로 인하여 순간적으로 높은 온도로 상승하게 되고 이 온도에 의해 촉매의 활성이 생기면서 순간적으로 100 %에 가까운 전하율 및 고순도의 합성가스를 얻게 되는 것이다.

<51> 그러나, 수정관이 아닌 다른 유전체를 반응기로 사용하는 경우, 이 특징을 기대할 수 없으며 국부적인 온도상승에 따른 촉매 활성화는 관찰되지 않는다.

<52> 본 발명의 또 다른 특징은 외부전극(4)의 형태인데, 외부전극(4)으로 금속판을 사용하거나 금속판을 두르는 형태로는 발생하지 않으며 금속 코팅을 반응기 외벽에 해주는 경우 상기의 특징이 나타나는데 있다.

<53> 다시 말해서 일반적인 구성으로는 본 발명에서 제시하는 고순도의 합성가스 생성에 필요한 국부적인 고온을 얻을 수 없으며, 상기한 바와 같이 특수한 조건을 만족하는 경우에만 이와 같은 현상이 일어남을 하기 실험을 통해 발견하였다.

<54> 본 발명에서 제시한 방법을 이용하면 기존의 가열만 이용하는 경우보다 에너지를 35 %정도 절감할 수 있는 효과가 있다.

<55> 하기에서 실시예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 그러나, 아래의 실시예는 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 예시의 목적으로만 제공된 것일 뿐 본 발명의 범주 및 범위가 여기에 한정되지 않음을 밝혀둔다.

<56> <실시예 1>

<57> 도 1의 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 장치를 이용하여, 외부 가열장치(9)를 가동시키지 않은 상태에서 플라즈마 만의 효과를 하기와 같은 실험을 통하여 알아보았다.

<58> 이 때, 반응기는 50 cm 길이에 외경이 8 mm, 내경이 6 mm인 수정관(quartz tube)(5)을 사용하였다. 반응기 내부에 플라즈마를 발생시키기 위해 외부전극(4)으

로 반응기 외벽에 20 cm 길이로 은을 입혔으며, 외경이 4 mm되는 스테인레스 스프링을 내부전극(3)으로 이용하였다. 플라즈마를 발생시키는 전원(6)으로 주파수가 20 kHz, 최대 10 kV에 100 mA까지 발생시킬 수 있는 교류전원을 사용하였다. 메탄과 이산화탄소는 인입관(1)을 통해 각각 분당 15 cm³의 유량으로 총 30 cm³/분의 기체를 도입하였다. 반응기 내부 메탄 개질용 촉매층(8) 하단부에 반응성이 없는 유리섬유를 채우고, 크기가 10~20 메쉬(mesh)인 5wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 1g 채우고, 50 W의 전력을 인가하였고(이때, 인가 전압은 3 kV 였다), 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 한편, 하기 표 2에서 각각의 전환율은 반응한 메탄이나 이산화탄소의 몰수를 도입한 메탄과 이산화탄소의 몰수의 합으로 나눈 값의 백분율로, 선택도는 생성된 각 물질의 몰수를 반응한 메탄과 이산화탄소의 몰수의 합으로 나눈 값의 백분율로 정의한다.

<59> 하기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 가열장치(9)를 가동시키지 않고, 촉매 존재 하에서 플라즈마 반응은 전환율이 낮을 뿐 아니라 합성가스 외에 에탄, 프로판, 부탄 등이 생성되며, 이중 에탄의 양이 제일 많음을 볼 수 있다.

【표 2】

<60>

전환율 (%)		선택도 (%)							H ₂ /CO비
CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	
39.5	18.4	62.86	1.10	1.17	16.16	0.69	7.80	4.54	1.15

<61> <실시예 2>

<62> 상기 실시예 1과 동일한 장치를 사용하여, 반응기 내부 메탄 개질용 촉매층 (8) 하단부에 반응성이 없는 유리섬유를 채우고, 크기가 20~48 메쉬인 5wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 1g 채우고, 반응기 외부에 장착된 가열장치(9)를 이용하여 100 ℃, 200 ℃로 온도를 올리면서 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하였다. 이 때, 플라즈마 발생을 위해 인가된 전력도 50 W로 동일하였으며, 이 때의 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

<63> 하기 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 가열장치 온도가 200 ℃일때 갑자기 전하율과 선택도가 현저히 증가함을 볼 수 있다. 이 때 반응기 내부는 수많은 마이크로 방전이 밀집되어 발생하는 현상을 보이게 되며 내부 온도가 급격히 상승하여 촉매가 활성을 가지게 되어 거의 완전한 반응이 이루어짐을 알 수 있다. 이 과정에서 나타나는 또 하나의 특징은 전기적인 현상으로서, 도 2a 및 2b에 나타낸 바와 같이, 반응 중에 초기 인가한 전압이 감소하고 전류는 증가하는 현상을 보인다. 이는 본 실시예의 조건에서 유전체의 전기적 특성이 변화하여 전류의 흐름이 많아짐으로 인해 내부의 온도가 급격히 상승된 것을 의미한다.

【표 3】

<64>

가열장치 온도 (℃)	전하율 (%)		선택도 (%)							H ₂ /CO비
	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	
상온	40.18	25.07	51.81	0.0	0.61	14.13	0.48	6.22	3.34	1.41
100	36.13	22.98	51.70	0.0	0.99	15.54	0.05	6.29	3.26	1.40

200	93.68	93.87	80.38	0.0	0.0	0.07	0.0	0.0	0.0	1.21
-----	-------	-------	-------	-----	-----	------	-----	-----	-----	------

<65> <실시에 3>

<66> 상기 실시예 1과 동일한 장치를 사용하여, 반응기 내부 메탄 개질용 촉매층 (8) 하단부에 반응성이 없는 유리섬유를 채우고, 크기가 10~20 메쉬인 5wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 1g 채우고 반응기의 외벽에 전구의 내구성 향상을 위해 외부전극 (4)으로 스테인레스 망을 밀착해서 두르고 그 위에 은코팅을 한 후 반응을 시켰다. 역시 50 W의 전력을 반응기에 공급하고 외부에 장착된 가열장치(9)를 이용하여 100 ℃, 200 ℃로 온도를 올리면서 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하였으며, 이때의 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

<67> 하기 표 4에서 알 수 있는 바와 같이, 본 실시예 3의 경우에도 200 ℃ 가열 에서 메탄과 이산화탄소 각각 96 % 이상의 높은 전환율과 고순도의 합성가스를 얻을 수 있다.

【표 4】

<68>

가열장치 온도 (℃)	전환율 (%)		선택도 (%)							H ₂ /CO비
	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	
상온	32.00	18.46	60.30	0.0	0.36	17.60	0.11	6.47	3.21	1.14
100	37.12	17.25	61.30	0.0	0.78	14.77	0.50	6.98	4.07	1.29
200	96.75	97.28	91.74	0.0	0.0	0.04	0.0	0.0	0.0	1.13

<69> <실시예 4>

<70> 상기 실시예 1과 동일한 장치를 사용하여, 반응기 내부 메탄 개질용 촉매층 (8) 하단부에 반응성이 없는 유리섬유를 채우고, 크기가 10~20 메쉬인 5 wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 1g 채우고, 반응기 외부전극(4)을 은 대신 금을 입혀 사용하였다. 역시 50 W의 전력(6)을 반응기에 공급하고 반응기 외부에 장착된 가열장치(9)를 이용하여, 100 ℃, 200 ℃로 온도를 올리면서 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하였으며, 이때의 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

<71> 하기 표 5에서 알수 있는 바와 같이, 본 실시예 4의 경우에도 200 ℃ 가열시에, 상기 실시예 2 및 3에서와 비슷한 결과를 얻었다.

【표 5】

가열장치 온도 (℃)	전환율 (%)		선택도 (%)							H ₂ /CO비
	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	
상온	38.06	21.87	56.74	0.09	0.55	14.49	0.15	6.27	3.54	1.15
100	38.51	23.13	52.57	0.13	0.68	12.81	0.17	5.79	3.28	1.25
200	98.01	95.83	91.49	0.0	0.0	0.06	0.0	0.0	0.0	1.06

<73> 상기 실시예 2 내지 실시예 4의 경우, 배리어방전에 소모된 전력은 50 W로써

1시간동안의 반응을 기준으로 했을 경우, 180 kJ의 에너지를 소비한 것이다. 또한, 도 1에서 나타낸 가열장치(9)를 이용하여 200 °C의 온도를 유지하기 위하여 필요한 전력은 30 W로 시간당 108 kJ 이다. 이 둘의 합은 실시예 2 내지 4에서 사용된 전체 에너지이며, 288 kJ에 해당한다.

<74> 반면, 기존의 촉매반응의 경우, 메탄의 전환율이 94 %정도인 반응온도 700 °C를 기준으로 했을 때, 700 °C를 유지하기 위한 전력소모는 125 W, 한시간 동안의 에너지량으로는 450 kJ에 해당한다.

<75> 따라서, 본 발명의 방법을 이용하는 경우, 기존의 방법과 비교하였을 때 64 %의 에너지를 소비한 것이 되어 36 %의 에너지를 절약할 수 있었다. 기준온도를 메탄 전환율 98 %인 반응온도 800 °C와 비교하면 사용 에너지가 522 kJ이므로 45 %의 에너지가 절감되었다.

<76> 본 발명 도 1에 나타낸 전기가열장치(9)의 경우 200 °C로 가열하는 경우 800 °C로 가열하는 경우의 약 20 %정도의 에너지가 소비된다(도 3 참조).

<77> <실시예 5>

<78> 본 실시예 5에서는, 반응기의 몸체로 사용되는 유전체의 종류를 수정관이 아닌 알루미나 관을 이용하여 동일한 결과를 얻을 수 있는지 확인해 보았다. 상기 실시예 1과 동일한 장치에서 반응기 몸체를 동일한 사이즈의 알루미나 관으로 교체하고 그 위에 외부전극(4)으로 은을 20 cm 길이로 코팅하여 상기 실시예 1과 동일한 조건에서 반응실험을 하였다. 반응기 내부 메탄 개질용 촉매층(8) 하단부에 반응성

이 없는 유리섬유를 채우고, 크기가 10~20 메쉬인 5wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 1g 채우고 50 W의 전력을 인가하였으며 외부 가열장치(9)를 100 ℃에서 300 ℃까지 올리면서, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하였으며, 이때의 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

<79> 하기 표 6에서 알 수 있는 바와 같이, 본 실시예 5에서는 온도를 300 ℃까지 올려도 상기 실시예 1 내지 4의 결과와는 다르게, 동일한 특성을 나타내지 않았다. 이는 수정과 알루미나의 온도에 따른 유전율 특성 때문으로 알루미나를 이용한 반응기는 본 발명에서 언급한 범위 내에서 동일한 효과를 얻지 못함을 확인하였다.

【표 6】

<80>

가열장치 온도 (℃)	전환율 (%)		선택도 (%)							H ₂ /CO비
	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	
상온	39.31	24.54	60.42	0.0	0.64	12.09	0.16	4.69	2.22	1.08
100	39.82	24.39	63.53	0.0	0.54	13.01	0.45	5.04	2.49	1.06
200	41.70	24.29	62.35	0.0	1.03	11.89	0.74	5.61	3.28	1.15
300	34.56	19.81	60.28	0.0	0.95	12.09	0.58	4.84	2.37	1.33

<81> <실시예 6>

<82> 본 실시예 6에서는, 반응기의 몸체로 사용되는 유전체로 수정관(5)을 이용하고 반응기의 외부전극(4)을 은코팅이 아닌 구리관을 이용하여 실험하였다. 이는 은과 구리라는 금속의 종류가 중요한 것이 아니고 외부전극의 두께 차이를 주기 위한 것으로, 내경이 8 mm인 구리관을 수정관 외부에 밀착되도록 끼워서 맞추고 이를 외부전극으로 이용하였다. 그 외에는 상기 실시예 1과 동일한 장치에서 동일한 조건으로 반응실험을 하였다. 반응기 내부 메탄 개질용 촉매층(8) 하단부에 반응성이 없는 유리섬유를 채우고, 크기가 10~20 메쉬인 5wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 1 g 채우고, 50 W의 전력을 인가하였으며, 외부 가열장치를 100 °C에서 300 °C까지 올리며 실험하였고, 그 결과는 하기 표 7에 나타내었다.

<83> 하기 표 7에서 알 수 있는 바와 같이, 본 실시예 6의 경우 300 °C로 가열시 반응성이 조금 좋아지긴 했지만, 상기 실시예 2 내지 4에서 보는 바와 같은 급격한 반응은 관찰되지 않았다.

【표 7】

<84>

가열장치 온도 (°C)	전환율 (%)		선택도 (%)							H ₂ /CO비
	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	
상온	37.29	21.24	56.18	0.0	0.46	15.45	0.07	6.43	2.81	1.23
100	42.33	24.54	51.95	0.0	0.54	14.73	0.46	6.43	3.25	1.25
200	44.22	24.41	54.32	0.0	0.79	14.38	0.63	6.69	3.91	1.17
300	49.38	30.73	51.62	0.0	0.13	12.91	0.84	6.81	4.23	1.25

<85> 비록 상기에서 본 발명은 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 본 발명자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

【발명의 효과】

<86> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 상압 배리어 방전 반응을 이용하여 합성가스를 제조하는 장치 및 방법을 이용하면, 저온에서 배리어 방전 플라즈마를 이용하여 메탄과 암산소화합물로부터 합성가스를 제조함에 있어서 고온 촉매반응을 이용한 경우와 같은 성능을 보다 경제적으로 한번에 얻을 수 있다. 특히, 본 발명에서 제시한 방법을 이용하면 기존의 가열만 이용하는 경우보다 에너지를 35 %정도 절감할 수 있는 효과가 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

상압 배리어 방전 반응을 이용하여 메탄과 함산소화합물로부터 합성가스를 제조하기 위한 장치로, 메탄과 함산소화합물을 혼합하여 반응기 내부로 유입시키기 위한 인입관(1), 반응기의 내부전극(3), 금속박막으로 이루어진 반응기의 외부전극(4), 반응기의 몸체를 이루며 유전체의 역할을 하는 수정관(5), 촉매반응을 유도하기 위하여 수정관(5)으로 이루어진 상압 배리어 방전 반응기 내부에 촉매가 채워지는 메탄 개질용 촉매층(8), 상기 촉매층(8)부분 만을 가열하도록 설치된 가열장치(9), 상기 내부전극(3) 및 외부전극(4)에 전류를 공급하여 플라즈마를 발생시키기 위한 전원(6), 전류가 통과하는 전선(10 및 11), 전류의 접지부분(12), 및 반응이 완료되어 제조된 생성물(합성가스)을 외부로 배출시키기 위한 배출구(2)를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 장치.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 함산소화합물은 이산화탄소, 물, 공기를 포함하는 군으로부터 선택된 어느 하나임을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 장치.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 외부전극(4)은 수정관(5)의 외부에 금속을 0.5 mm 이하로 얇게 코팅하여 사용함을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 장치.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 촉매는 메탄 개질용 촉매로서, 니켈 촉매, 귀금속 촉매, 알칼리금속 촉매 및 알칼리토금속 촉매로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 임을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 장치.

【청구항 5】

제 1항 또는 제 4항에 있어서, 상기 촉매는 니켈 촉매임을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 장치.

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 상기 가열장치(9)의 온도가 200 ℃ 내지 400 ℃로 유지되는 것을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 장치.

【청구항 7】

상압 배리어 방전 반응을 이용하여 메탄과 함산소화합물로부터 합성가스를 제조하기 위하여, 반응기의 몸체역할을 하며 동시에 유전체의 역할을 하는 수정관(5)으로 이루어진 반응기 내부에 촉매를 채우고, 이러한 메탄 개질용 촉매층(8) 부분을 가열장치(9)로 가열하는 제 1 단계; 상기 제 1 단계에 의해 온도가 200 ℃ 내지 400 ℃로 유지되면 메탄과 함산소화합물을 혼합하여 인입관(1)을 통하여 반응기 내부로 유입하는 제 2 단계; 상기 제 2 단계와 동시에 반응기의 내부전극(3)과 금속박막으로 이루어진 반응기의 외부전극(4)에 고전압의 전원(6)을 인가하여 수정관(5)으로 이루어진 반응기 내부에 플라즈마를 생성시켜 합성가스를 제조하는 제 3 단계; 및 상기 제 3 단계에서 수득된 합성가스를 반응기의 배출구(2)를 통해 외부로 배출하는 제 4 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 방법.

【청구항 8】

제 7항에 있어서, 상기 함산소화합물은 이산화탄소, 물, 공기를 포함하는 군으로부터 선택된 어느 하나임을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 방법.

【청구항 9】

제 7항에 있어서, 상기 제 1 단계의 촉매는 메탄 개질용 촉매로서, 니켈 촉매, 귀금속 촉매, 알칼리금속 촉매 및 알칼리토금속 촉매로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 임을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 방법.

【청구항 10】

제 7항 또는 제 9항에 있어서, 상기 촉매는 니켈 촉매임을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 방법.

【청구항 11】

제 7항에 있어서, 상기 제 1 단계의 가열장치(9)의 온도가 200 ℃ 내지 400 ℃로 유지되는 것을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 장치.

【청구항 12】

제 7항에 있어서, 상기 제 2단계에서 유입된 메탄과 함산소화합물은 상기 제 3단계에서 반응기 내부에 플라즈마가 발생하는 영역(7) 가운데 플라즈마만 존재하는 영역(7a)를 지나면서 반응되며, 이어지는 플라즈마와 촉매가 혼합되어 있는 영역(7b)을 지나면서 반응이 완료됨을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용

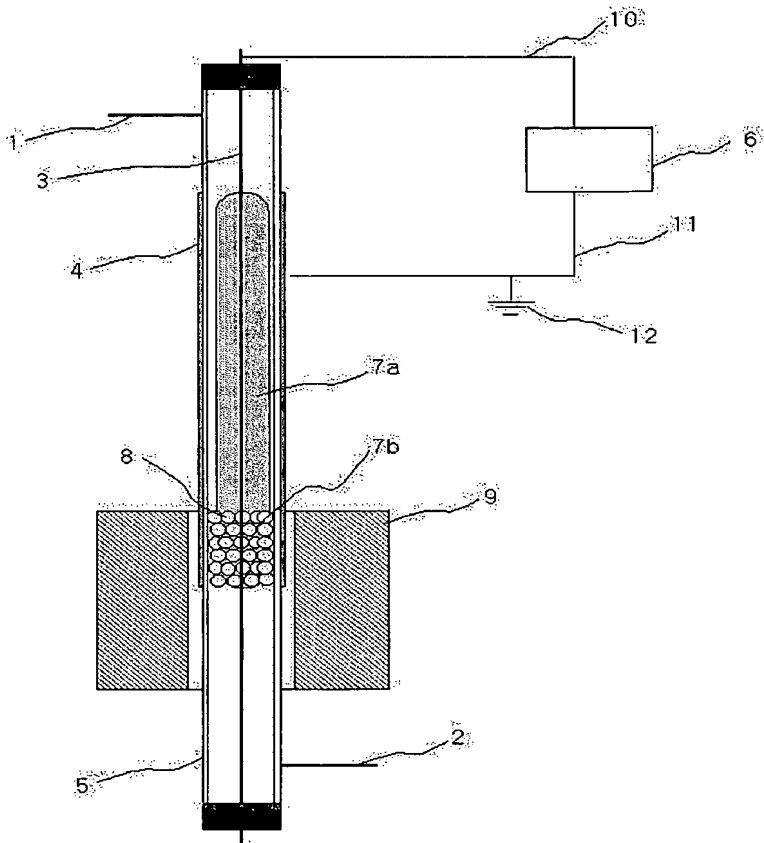
한 합성가스 제조 방법.

【청구항 13】

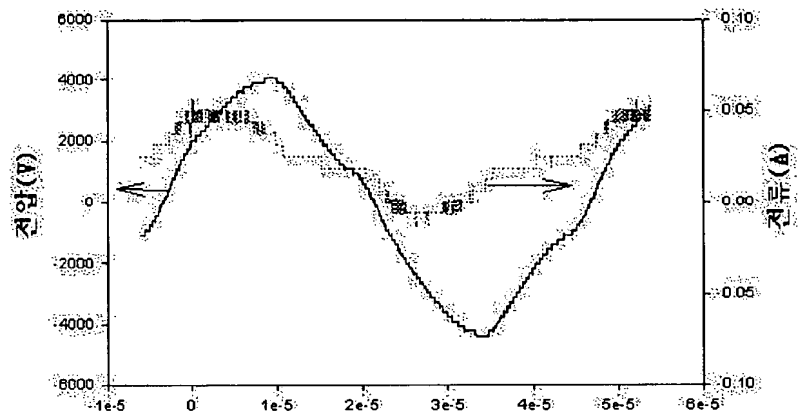
제 7항에 있어서, 상기 외부전극(4)은 수정관(5)의 외부에 금속을 0.5 mm 이하로 얇게 코팅하여 사용함을 특징으로 하는 상압 배리어 방전 반응을 이용한 합성가스 제조 방법.

【도면】

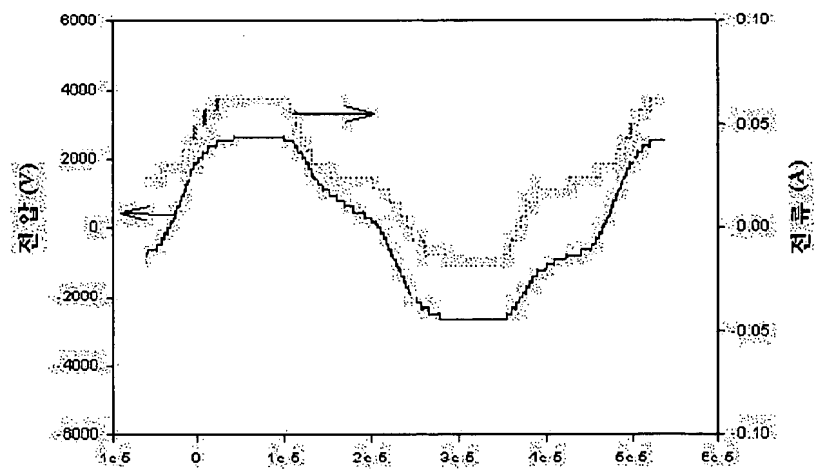
【도 1】



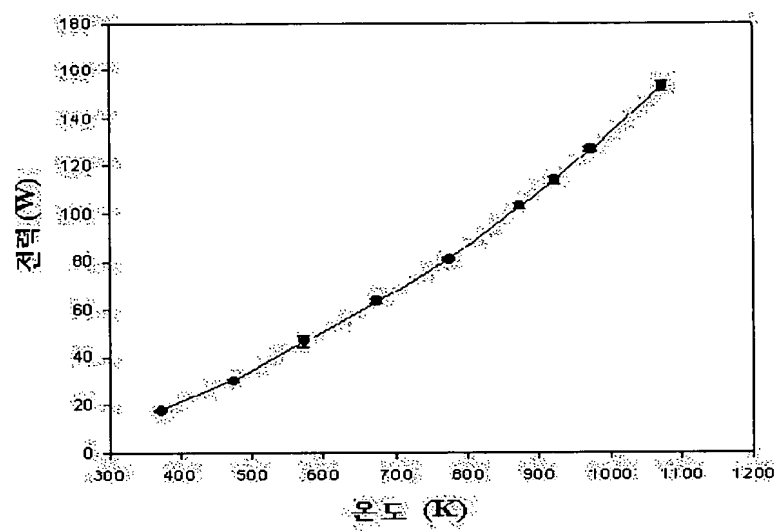
【도 2a】



【도 2b】



【도 3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.